



(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 206 999  
A2**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86810273.2

(51) Int. Cl.: **C 07 D 405/04, A 01 N 43/36**

(22) Anmeldetag: 16.06.86

(30) Priorität: 21.06.85 CH 2649/85

(71) Anmelder: **CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141,  
CH-4002 Basel (CH)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.12.86  
Patentblatt 86/52

(84) Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU  
NL SE**

(72) Erfinder: **Nyfeier, Robert, Dr., Bärenfelderstrasse 8,  
CH-4057 Basel (CH)**  
Erfinder: **Ehrenfreund, Josef, Dr., Amselstrasse 11,  
CH-4123 Allschwil (CH)**

(54) **Mikrobizide Mittel.**

(57) Neue 3-Phenyl-4-cyanopyrrol-Derivate der allgemeinen Formel



in welcher

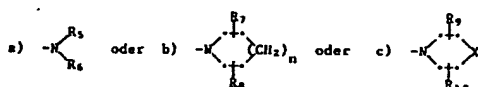
X folgende Bedeutungen hat:

A: Wasserstoff oder CO-R<sub>1</sub>, wobei R<sub>1</sub> unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl; C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkynyl, unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy oder durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy; C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl oder Tetrahydrofur-2-yl darstellt;

B: S-R<sub>2</sub>, worin R<sub>2</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Haloalkyl bedeutet;

C: CH(Y)R<sub>3</sub>, wobei R<sub>3</sub> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Haloalkyl und Y für Hydroxy, Halogen oder OC(O)R<sub>4</sub> stehen, worin R<sub>4</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Haloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, 2-Tetrahydrofuryl, 2-Tetrahydropyranyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl darstellen;

D: CH<sub>2</sub>-Z, wobei Z für eine der Gruppen



steht, worin R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl; C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Haloalkyl und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten, mit der Massgabe, dass nur R<sub>5</sub> oder R<sub>6</sub> Wasserstoff sein kann; R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl darstellen oder beide zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden; R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl stehen;

und X Sauerstoff, Schwefel, >C=O oder >N-R<sub>11</sub> bedeutet;

worin R<sub>11</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Formyl; C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanoyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy carbonyl darstellt; und n für eine der Zahlen 0 oder 1 steht.

Die neuen Wirkstoffe dienen der Bekämpfung schädlicher Mikroorganismen, vor allem phytopathogener Pilze. Sie können zusammen mit geeigneten Formulierungshilfsstoffen als Mittel eingesetzt werden und eignen sich gleichfalls zur Verhütung des Befalls von Kulturpflanzen durch schädliche Mikroorganismen.

EP 0 206 999 A2

56

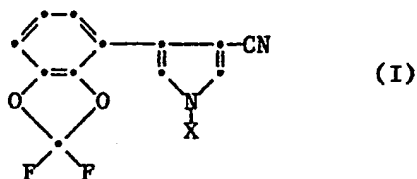
CIBA-GEIGY AG  
Basel (Schweiz)

5-15396/+

Mikrobizide Mittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte 3-Phenyl-4-cyanopyrrol-Derivate, deren Herstellung, sowie mikrobizide Mittel, die als Wirkstoff mindestens eine dieser Verbindungen enthalten. Die Erfindung betrifft ferner die Herstellung der genannten Mittel und die Verwendung der neuen Wirkstoffe und Mittel zur Bekämpfung schädlicher Mikroorganismen, insbesondere pflanzenschädigender Pilze.

Die erfindungsgemässen Verbindungen haben die allgemeine Formel I



in welcher

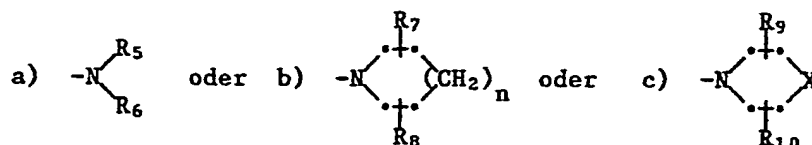
X folgende Bedeutungen hat:

A: Wasserstoff oder CO-R<sub>1</sub>, wobei R<sub>1</sub> unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder Tetrahydrofur-2-yl darstellt;

B: S-R<sub>2</sub>, worin R<sub>2</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Haloalkyl bedeutet;

C:  $\text{CH}(\text{Y})\text{R}_3$ , wobei  $\text{R}_3$  für Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Haloalkyl und Y für Hydroxy, Halogen oder  $\text{OC}(\text{O})\text{R}_4$  stehen, worin  $\text{R}_4$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Haloalkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Alkenyl, 2-Tetrahydrofuryl, 2-Tetrahydropyranyl oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkoxy-carbonyl darstellen;

D:  $\text{CH}_2\text{-Z}$ , wobei Z für eine der Gruppen



steht, worin  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_6$  unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkoxy-carbonyl substituiertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl;  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ -Alkenyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ -Alkinyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_7$ -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch Halogen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Haloalkyl und/oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten, mit der Massgabe, dass nur  $\text{R}_5$  oder  $\text{R}_6$  Wasserstoff sein kann;  $\text{R}_7$  und  $\text{R}_8$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkoxy-carbonyl darstellen oder beide zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden;  $\text{R}_9$  und  $\text{R}_{10}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkoxy-carbonyl stehen; und X Sauerstoff, Schwefel,  $\text{>C=O}$  oder  $\text{>N-R}_{11}$  bedeutet;

worin  $\text{R}_{11}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, Formyl;  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkanoyl oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkoxy-carbonyl darstellt; und n für eine der Zahlen 0 oder 1 steht.

Unter dem Begriff Alkyl selbst oder als Bestandteil eines anderen Substituenten sind je nach der Zahl der angegebenen Kohlenstoffatome beispielsweise folgende Gruppen zu verstehen: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl usw., sowie ihre Isomeren, wie z.B. Isopropyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Isopentyl usw.. Haloalkyl steht für einen einfach bis perhalogenierten Alkylsubstituenten, wie z.B.  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_2$ ,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHBr}_2$ ,  $\text{CBr}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}$ ,  $\text{CCl}_2\text{-CHCl}_2$ ,

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CJ}_3$  usw. Unter Halogen soll hier und im folgenden Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, verstanden werden.  $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Alkenyl}$  steht für einen ungesättigten, aliphatischen Rest mit einer oder mit mehreren Doppelbindungen, so z.B. für Propenyl-(1), Allyl, Butenyl-(1), Butenyl-(2), Butenyl-(3),  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}-$  usw. Unter Alkynyl sind ungesättigte, aliphatische Reste und maximal 6 Kohlenstoffatomen zu verstehen, z.B. Propargyl, Butinyl-(2), Butinyl-(3) usw.

Die Verbindungen der Formel I sind unter Normalbedingungen stabile Öle, Harze oder überwiegend kristalline Feststoffe, die sich durch äusserst wertvolle mikrobizide Eigenschaften auszeichnen. Sie lassen sich beispielsweise auf dem Agrarsektor oder verwandten Gebieten präventiv und kurativ zur Bekämpfung pflanzenschädigender Mikroorganismen einsetzen. Die erfindungsgemässen Wirkstoffe der Formel I zeichnen sich in weiten Anwendungskonzentrationen durch eine hohe fungizide Aktivität und problemlose Anwendung aus.

Aufgrund ihrer ausgeprägten mikrobiziden Wirkung sind diejenigen Verbindungen der Formel I bevorzugt, die folgende Substituententypen oder Kombinationen dieser Substituententypen untereinander aufweisen:

Für X: Wasserstoff oder  $\text{CO-R}_1$ , wobei  $\text{R}_1$  unsubstituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$  oder durch Halogen oder  $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-Alkoxy}$  substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ ;  $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Alkenyl}$ ,  $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Alkynyl}$ , unsubstituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$  oder durch Halogen oder  $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-Alkoxy}$  substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkoxy}$ ;  $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Alkenyloxy}$ ,  $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl}$  oder Tetrahydrofuran-2-yl darstellt.

Von den Verbindungen der Formel I, welche die in der vorgenannten Gruppe definierten Substituentenkombinationen tragen sind solche besonders bevorzugt, bei denen X folgende Bedeutungen besitzt:

Wasserstoff oder  $\text{COR}_1$ , wobei  $\text{R}_1$  unsubstituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  oder durch Chlor, Brom oder  $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-Alkoxy}$  substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ;  $\text{C}_3\text{-C}_4\text{-Alkenyl}$ ,  $\text{C}_3\text{-C}_4\text{-Alkinyl}$ , unsubstituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ , oder durch Chlor, Brom oder  $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-Alkoxy}$  substituiertes  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ ;  $\text{C}_3\text{-C}_4\text{-Alkenyloxy}$ ,  $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Cycloalkyl}$  oder Tetrahydrofuran-2-yl.

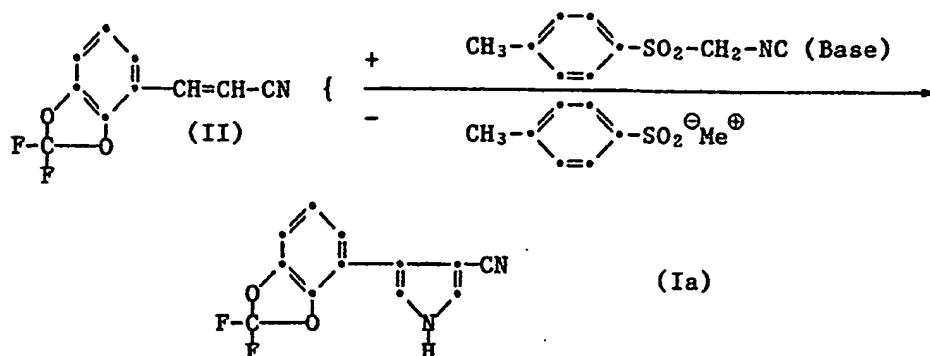
Unter den Verbindungen der Formel I sind insbesondere wegen ihrer hervorragenden fungiziden Eigenschaften folgende Einzelsubstanzen bevorzugt:

- 3-(2,2-Difluor-benzodioxol-4-yl)-4-cyanopyrrol (Verb. 1.1)
- 1-Acetyl-3-(2,2-difluor-benzodioxol-4-yl)-4-cyanopyrrol (Verb. 1.2)
- 1-Methoxyacetyl-3-(2,2-difluor-benzodioxol-4-yl)-4-cyanopyrrol (Verb. 1.15)
- 1-Methoxycarbonyl-3-(2,2-difluor-benzodioxol-4-yl)-4-cyanopyrrol (Verb. 1.24)
- 1-Allyloxycarbonyl-3-(2,2-difluor-benzodioxol-4-yl)-4-cyanopyrrol (Verb. 1.30)
- 1-n-Propoxyacetyl-3-(2,2-difluor-benzodioxol-4-yl)-4-cyanopyrrol (Verb. 1.32)

Die an erster Stelle genannte Verbindung besitzt darüber hinaus eine besondere Bedeutung als Zwischenprodukt zur Synthese weiterer fungizid-wirksamer Substanzen.

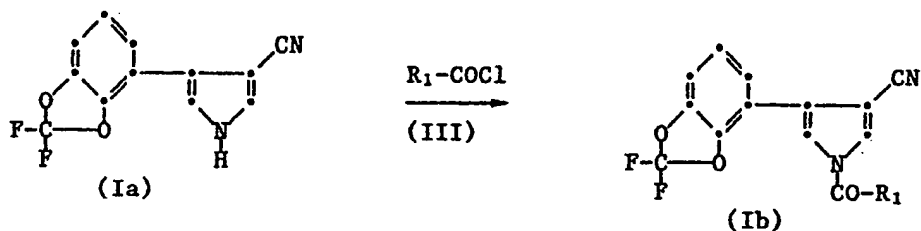
Die Verbindungen der Formel I werden erfindungsgemäss hergestellt:

- a) in alkalischem Medium durch cyclisierende Michael-Addition des 2,3-(Difluormethylenedioxy)-zimtsäurenitrils der Formel II mit p-Toluolsulfonylmethylisocyanid unter Abspaltung von p-Toluolsulfinsäure bzw. ihres Salzes in einem organischen Lösungsmittel:



wobei  $\text{Me}^{\oplus}$  ein Alkali- oder Erdalkaliumion bedeutet, und

b) durch anschliessende Acylierung der Verbindung Ia mit Verbindungen der Formel III in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und gegebenenfalls eines Katalysators in einem organischen Lösungsmittel:



wobei  $\text{R}^1$  die eingangs unter Formel I angegebenen Bedeutungen hat, oder

c) durch Sulfenierung der Verbindung der Formel Ia mit einem reaktionsfähigen Säurederivat einer Sulfensäure der Formel IV

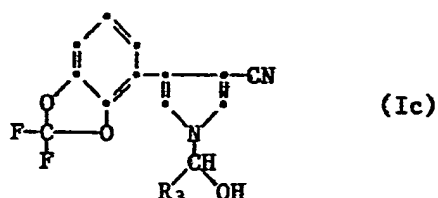


am Pyrrol-Stickstoffatom in Gegenwart eines säurebindenden Mittels gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel, wobei  $\text{R}_2$  die eingangs unter Formel I angegebenen Bedeutungen hat, oder

d) durch Umsetzung der Verbindung der Formel Ia mit einem Aldehyd der Formel V



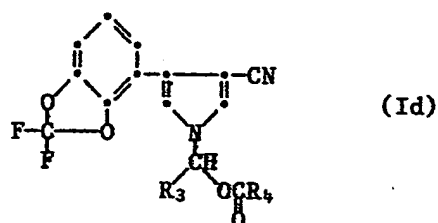
zu einem Hydroxyderivat der Formel Ic



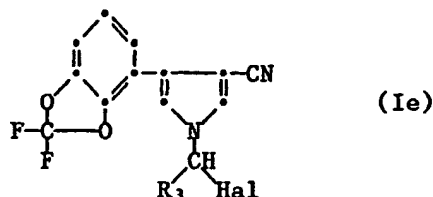
und letzteres weiter durch Austausch der OH-Gruppe gegen einen andern Rest Y in eines der übrigen Produkte der Formel I überführt, wobei dieser Austausch dadurch erfolgt, dass man eine Verbindung der Formel Ic entweder mit einer Säure der Formel VI



oder vorzugsweise mit einem ihrer reaktionsfähigen Säurederivate, insbesondere Säurehalogenide, wie z.B. Säurechlorid oder Säurebromid oder mit ihrem Säureanhydrid in ein Acyloxy-Produkt der Formel Id



überführt, oder dadurch, dass man die OH-Gruppe in einer Verbindung der Formel Ic zuerst auf übliche Weise gegen ein Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, austauscht und die Verbindung der Formel Ie



erhält und dann weiter das halogenierte Produkt durch Reaktion mit einem Salz der Formel VII



in eine Verbindung der Formel Id überführt, wobei die Substituenten in den Formeln Ic, Id, Ie, V, VI und VII die unter Formel I angegebene Bedeutung haben, sowie Hal für Halogen und  $M^{\oplus}$  für ein Metallkation, vorzugsweise für ein Erdalkali- oder insbesondere Alkalimetallkation, wie z.B.  $Ca^{\oplus\oplus}$ ,  $Mg^{\oplus\oplus}$ ,  $Na^{\oplus}$  oder  $K^{\oplus}$ , stehen, oder

e) durch Umsetzung der Verbindung der Formel Ia mit einer Verbindung der Formel VIII



in welcher Z die eingangs unter Formel I angegebene Bedeutungen hat, entweder in einem protischen Lösungsmittel bei Temperaturen von 0° bis 120°C, vorzugsweise bei 20°C bis Rückflusstemperatur, in Gegenwart eines basischen oder sauren Reaktionskatalysators mit Formaldehyd; oder in einem aprotischen Lösungsmittel oder in Gegenwart eines basischen Reaktionskatalysators bei Temperaturen von 0° bis 120°C, vorzugsweise 20° bis 80°C, mit 1,3,5-Trioxan oder Paraformaldehyd.

#### Reaktionsschritt (a):

Die p-Tolylsulfonyl-Gruppe steht hier stellvertretend für eine ganze Reihe von Gruppen, die in der Lage sind, die Methylengruppe im Methylisocyanid-Rest für eine Reaktion im Sinne einer Michael-Addi-



tion zu aktivieren. Weitere bevorzugte Beispiele für derartig aktivierende Gruppen sind Benzolsulfonyl-, p-Chlorbenzolsulfonyl, Niederalkylsulfonyl wie Mesyl.

Die Cycloaddition wird vorteilhafterweise in Gegenwart einer nicht nukleophilen Base durchgeführt. Als Basen eignen sich Alkalimetallhydride wie Natriumhydrid oder Alkali- bzw. Erdalkalicarbonate, wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder Alkalialkoholate, wie  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\ominus \text{K}^\oplus$  und andere. Die Base wird vorteilhafterweise in mindestens äquimolarer Menge, bezogen auf die Ausgangsstoffe, eingesetzt.

Für die Cycloaddition ist es zweckmässig, die Reaktion in einem reaktionsinternen Lösungsmittel durchzuführen. Dafür kommen beispielsweise folgende, bevorzugt wasserfreie Lösungsmittel in Frage: Aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole, Petrolether, Ligroin, Cyclohexan; Ether und etherartige Verbindungen wie Dialkylether (Diethylether, Diisopropylether, t-Butylmethylether usw.), Dimethoxymethan, Dioxan, Tetrahydrofuran, Anisol; Sulfone wie Dimethylsulfoxid; Dimethylformamid und Gemische solcher Lösungsmittel untereinander.

Die Cycloaddition wird im allgemeinen bei Temperaturen von  $-30^\circ$  bis  $+120^\circ\text{C}$ , bevorzugt bei  $-30^\circ$  bis  $+50^\circ\text{C}$  bzw. am Siedepunkt des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches, durchgeführt.

Bei der Wahl geeigneter Basen lässt sich die Cycloaddition vorteilhafterweise auch in wässrigem Medium ausführen. Als Basen eignen sich in diesen Fällen wasserlösliche anorganische und organische Basen, insbesondere Alkalihydroxide wie  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$  oder  $\text{KOH}$  und Ammoniumbasen, z.B. Tetraalkylammoniumhydroxide wie  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ . Die Base wird in mindestens äquimolarer Menge, bezogen auf die Ausgangsstoffe, eingesetzt. Bei der Verwendung wässriger Basen führt man die Reaktion vorteilhafterweise in einem heterogenen Zweiphasensystem durch.

Für die organische, mit Wasser nicht mischbare Phase kommen z.B. folgende Lösungsmittel in Frage: Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylole usw., halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ethylendichlorid, 1,2-Dichlorethan, Tetrachlorethylen usw., oder aliphatische Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, t-Butylmethylether usw.

Zur Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit kann bei dieser Durchführungsart die Gegenwart eines Phasentransfer-Katalysators von Vorteil sein. Beispiele derartiger Katalysatoren sind: Tetraalkylammoniumhalogenide, -hydrogensulfate oder -hydroxide wie Tetra-butylammoniumchlorid, -bromid, -jodid; Triethylbenzylammoniumchlorid, -bromid; Tetrapropylammoniumchlorid, -bromid-, -jodid usw. Als Phasentransfer-Katalysatoren kommen auch Phosphonium-Salze in Betracht.

Die Phasentransfer-katalysierte Cycloaddition kann bei Temperaturen von 0° bis 80°C, vorzugsweise 10° bis 50°C bzw. beim Siedepunkt des Lösungsmittelgemisches, durchgeführt werden.

Die Cycloaddition kann in den beschriebenen Ausführungsarten bei Normaldruck erfolgen; die Reaktionsdauer beträgt im allgemeinen 1 bis 16 Stunden, bei Phasentransferkatalyse 0,5 bis 10 Stunden.

#### Reaktionsschritt b)

Die Acylierung der Verbindung Ia wird unter üblichen, dem Fachmann bekannten Bedingungen durchgeführt.

Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole, Petrolether; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlorethylen; Ether und etherartige Verbindungen wie Dialkylether (Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethyl-

ether usw.), Dioxan, Tetrahydrofuran; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril; Ketone wie Aceton, Diethylketon, Methylethylketon; und Gemische solcher Lösungsmittel untereinander. Bevorzugt sind Tetrahydrofuran oder Dioxan.

Als säurebindende Mittel eignen sich anorganische Basen, z.B. Oxide, Hydroxide, Carbonate oder Hydrogencarbonate von Alkali- oder Erdalkalimetallen sowie Alkalihydride oder Alkyliacetate, ferner organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trialkylamine (Trimethylamin, Triethylamin usw.), Pyridin oder Pyridinbasen (4-Dimethylaminopyridin, 4-Pyrrolidylaminopyridin). Bevorzugt sind Trialkylamine wie Trimethylamin oder Triethylamin.

Die Reaktionstemperatur ist je nach den Reaktionsbedingungen variabel. Sie liegt im allgemeinen zwischen  $-25^{\circ}\text{C}$  und  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $-10^{\circ}$  und  $75^{\circ}\text{C}$ .

#### Reaktionsschritt c)

Für die Sulfenylierungsreaktion eignen sich als reaktionsfähige Sulfensäurederivate z.B. die Niederalkylester und bevorzugt die Sulfonsäurehalogenide, insbesondere die -chloride und -bromide und von diesen wiederum besonders die -chloride. Niederalkyl steht hierbei für  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ .

Als Basen können sowohl organische als auch anorganische Basen mit Erfolg eingesetzt werden. Geeignete anorganische Basen sind z.B. Alkali- und Erdalkalicarbonate, wie Natriumcarbonat; Kaliumcarbonat, Calciumcarbonat usw. Geeignete organische Basen sind z.B. tertiäre Amine wie Trialkylamine (Triethylamin, Methyl-diethylamin), N,N-Dimethoxycyclohexylamin, N-Methylpiperidin, N,N-Dimethylanilin oder Pyridine. Bevorzugt werden die Trialkylamine. Vorteilhafterweise wird die Base in stöchiometrischer Menge oder im Ueberschuss, z.B. bis zu 100 % Ueberschuss, in Bezug auf das Pyrrol Ia eingesetzt. Auch das reaktionsfähige Derivat der Sulfensäure IV wird entweder in stöchiometrischer Menge oder im Ueberschuss zugesetzt.

Die Sulfenylierungs-Reaktion kann in An- oder Abwesenheit, vorzugsweise in Anwesenheit eines reaktionsinerten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches, durchgeführt werden. Prinzipiell eignen sich für diese Umsetzung die üblichen organischen Lösungsmittel, sofern sie keine reaktiven Wasserstoffatome enthalten. Geeignet sind beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Petrolether; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlorethylen; Ether und etherartige Verbindungen wie Dialkylether (Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether usw.), Ethylenglykol- und Diethylenglykoldiether und -monoether mit je 1 - 4 C-Atomen in den Alkylteilen, wie Ethylenglykoldimethyl-, -diethyl- und -di-n-butylether, Diethylenglykoldiethyl- und -di-n-butylether, Ethylenglykolmonomethylether und Diethylenglykolmonomethylether; Furan, Dimethoxyethan, Dioxan, Tetrahydrofuran, Anisol; Sulfone wie Dimethylsulfoxid; Ketone wie Aceton, Methylethylketon; Ester wie Ethylacetat, Propylacetat; Butylacetat und Gemische solcher Lösungsmittel untereinander. In einigen Fällen kann auch das Sulfenylierungsreagenz der Formel IV selbst als Lösungsmittel fungieren.

Zur Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit kann unter Umständen ein Reaktionskatalysator wie 4-Dimethylaminopyridin zugesetzt werden.

Zur Sulfenylierungsreaktion wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen  $-30^{\circ}$  bis  $+100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $-10^{\circ}$  bis  $+20^{\circ}\text{C}$ , durchgeführt. Die Reaktionszeiten liegen dabei erfahrungsgemäss etwa zwischen 0,5 h bis 20 h. Durch Zugabe eines Reaktionskatalysators kann eine Verkürzung der Reaktionsdauer auf weniger als 0,5 h erreicht werden.

#### Reaktionsschritt d)

Die Reaktion der Verbindung der Formel Ia mit Aldehyden der Formel V kann in An- oder Abwesenheit reaktionsinertter Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische durchgeführt werden. Dazu eignen sich bei-

spielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylole; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol; aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Petrolether; Ether und etherartige Verbindungen, wie Dialkylether (Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether usw.), Furan, Dimethoxyethan, Dioxan, Tetrahydrofuran; Dimethylformamid usw..

Die Umsetzung von Verbindungen der Formel Ia mit Verbindungen der Formel V wird vorteilhafterweise ohne Lösungsmittel, jedoch mit einer überschüssigen Menge des Aldehyds der Formel V durchgeführt. Je nach Art des Aldehyds arbeitet man in Lösung oder in der Schmelze. Hierbei wirkt sich die Zugabe saurer oder basischer Katalysatoren günstig auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Als saure Katalysatoren kommen z.B. wasserfreie Halogenwasserstoffe und Mineralsäuren, wie HCl, HBr oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aber auch konzentrierte Salzsäure in Frage. Als basische Katalysatoren können z.B. Trialkylamine (Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylethylamin, usw.), Alkali- und Erdalkalicarbonate (wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , usw.) oder Alkalialkohlolate (wie  $\text{NaOCH}_3$ ,  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{KO(iso-C}_3\text{H}_7)$ ,  $\text{KO(t.-Butyl)}$ ) eingesetzt werden. Die Temperaturen liegen bei dieser Umsetzung im allgemeinen zwischen  $0^\circ$  und  $200^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $0^\circ$  und  $160^\circ\text{C}$ , und die Reaktionsdauer beträgt 1 bis 24 Stunden, insbesondere 1 bis 4 Stunden.

Der Austausch der freien Hydroxylgruppe in den Verbindungen der Formel Ic gegen eine Gruppe Y wird bevorzugt in einem reaktionsinerten Lösungsmittel durchgeführt. Beispiele solcher Lösungsmittel sind: Aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole, Petrolether, Ligroin oder Cyclohexan; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlorethylen; Ether und etherartige Verbindungen wie Diethylether, Diisopropylether, t.-Butylmethylether, Dimethoxyethan, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Anisol; Ester wie Ethylacetat, Propylacetat oder Butylacetat; Nitrile wie Acetonitril; oder Verbindungen wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Gemische solcher Lösungsmittel untereinander.

Die Einführung der Gruppe Y erfolgt nach üblichen Methoden. Bedeutet Y Chlor, so wird als Reagenz z.B. Phosphoroxychlorid, Phosphor-trichlorid, Phosphorpentachlorid oder vorzugsweise Thionylchlorid eingesetzt. Man arbeitet im allgemeinen bei Temperaturen von 0° bis 120°C. Im Falle von Y = Brom verwendet man bevorzugt Phosphor-tribromid oder Phosphorpentabromid und führt die Reaktion bei 0° bis 50°C durch. Steht Y für die Gruppe -O-C(O)-R<sub>4</sub>, so wird als Reagenz üblicherweise das entsprechende Säurehalogenid, insbesondere Säurechlorid, eingesetzt. Hierbei ist es zweckmässig, wenn die Reaktion bei Temperaturen von -20° bis +50°C, vorzugsweise -10° bis +30°C und in Gegenwart einer schwachen Base wie Pyridin oder Triethylamin durchgeführt wird. Ferner können als Katalysatoren 4-Dialkylaminopyridine wie 4-Dimethyl- oder 4-Diethylaminopyridin zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden.

Die Umsetzung von Verbindungen der Formel Ie mit Salzen der Formel VII erfolgt üblicherweise in Gegenwart eines üblichen inerten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches. Beispiele solcher Lösungsmittel sind:

Aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole, Petrolether, Ligroin oder Cyclohexan; Ether und etherartige Verbindungen wie Dialkylether z.B. Diethylether, Diisopropylether, T-Butylmethylether, Dimethoxyethan, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Anisol; Ester wie Ethylacetat, Propylacetat oder Butylacetat; Nitrile wie Acetonitril; oder Verbindungen wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Gemische solcher Lösungsmittel untereinander.

Die Zugabe katalytischer Mengen eines Kronenethers, wie z.B. 18-Krone-6 oder 15-Krone-5 wirken sich bei dieser Umsetzung günstig auf den Reaktionsverlauf aus. Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen 0° und 150°C, vorzugsweise 20° bis 80°C. Die Reaktionsdauer beträgt 1 bis 24 Stunden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Herstellung von Verbindungen der Formel Id, insbesondere jener mit  $R_3 = CCl_3$  oder  $R_3 = H$ , ausgehend von Verbindungen der Formel Ia, im sogenannten Eintopfverfahren durchgeführt. Hierbei arbeitet man vorteilhafterweise in einem der oben genannten inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel, besonders geeignet sind z.B. etherartige Verbindungen, wie Tetrahydrofuran, und in Gegenwart einer schwachen Base, wie Trialkylamin (Triethylamin) oder Pyridin. Als Reagenzien werden Chloral oder Paraformaldehyd eingesetzt. Die Reaktion kann durch Zugabe eines Katalysators wie z.B. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en [DBU] beschleunigt werden. Die Temperaturen liegen bei dieser ersten Reaktionsstufe bei  $-20^\circ$  bis  $+100^\circ C$ , bevorzugt  $0^\circ$  bis  $50^\circ C$ , und die Reaktionszeit bei 0,5 bis 2 Stunden. Es entsteht intermediär ein Hydroxyderivat der Formel Ic, das nicht isoliert wird, sondern in derselben Reaktionslösung bei  $-30^\circ$  bis  $+30^\circ C$ , vorzugsweise  $-10^\circ$  bis  $0^\circ C$  und in Gegenwart katalytischer Mengen eines 4-Dialkylaminopyridins, vorzugsweise 4-Dimethylaminopyridin, mit einer Verbindung der Formel VI umgesetzt wird. Die Reaktionsdauer für diese 2. Stufe liegt bei 0,5 bis 16 Stunden.

Die Ausgangssubstanzen der Formeln V, VI und VII sind allgemein bekannt oder werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt.

#### Reaktionsschritt e)

Die Umsetzung der Verbindung der Formel Ia mit einer Verbindung der Formel VIII wird vorzugsweise in einem geeigneten reaktionsinerten Lösungsmittel durchgeführt. Geeignete protische Lösungsmittel sind z.B.: Wasser, Alkohole (insbesondere Alkanole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol usw.) oder Carbonsäuren (insbesondere Alkancarbonsäuren, wie Ameisensäuren, Essigsäure, Propionsäure usw.). Arbeitet man in einem protischen Lösungsmittel, so können als Reaktionskatalysatoren z.B. folgende Substanzen eingesetzt werden: Organische Basen wie z.B. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, tertiäre Amine wie Trialkylamine, (Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylethylamin, usw.), Triethylendiamin, Piperidin, Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin, 4-Pyrrolidylpyridin usw. oder

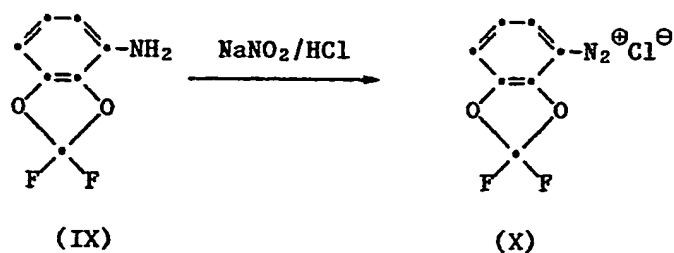
anorganische Basen wie die Oxide, Hydroxide, Hydride, Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkoholate von Alkali- oder Erdalkalimetallen (z.B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaHCO}_3$ ,  $\text{NaOCH}_3$ ,  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{KO(iso-C}_3\text{H}_7)$ ,  $\text{KO(t.-Butyl)}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{CaO}$  usw.). Organische Säuren wie z.B. Carbonsäuren (Essigsäure, Ameisensäure, Propionsäure, usw.) aliphatische und aromatische Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, usw. Anorganische Säuren wie Mineralsäuren, z.B. Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Halogenwasserstoffsäuren (Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure oder Fluorwasserstoffsäure). Säuren oder Basen werden bei dieser Reaktionsvariante vorteilhafterweise in katalytischen Mengen zugesetzt. Im allgemeinen genügt bereits ein Ueberschuss des Amins der Formel VIII. Der Formaldehyd wird bei dieser Variante vorzugsweise in Form seiner wässrigen Lösung (Formalin) oder als Trimeres (1,3,5-Trioxan) oder als Polymeres (Paraformaldehyd) eingesetzt.

Als aprotische Lösungsmittel eignen sich z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Petroleum, Ligroin, Benzine oder Cyclohexan, Ether und etherartige Verbindungen wie Diethylether, Diisopropylether, Tert.-Butylmethylether, Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Dioxan oder Anisol, Ester wie Ethylacetat, Propylacetat oder Butylacetat, oder Verbindungen wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Gemische solcher Lösungsmittel untereinander. Als Katalysatoren werden z.B. die oben aufgeführten Basen eingesetzt. In diesem Reaktionsschritt wird der Formaldehyd vorzugsweise als 1,3,5-Trioxan oder Paraformaldehyd eingesetzt.

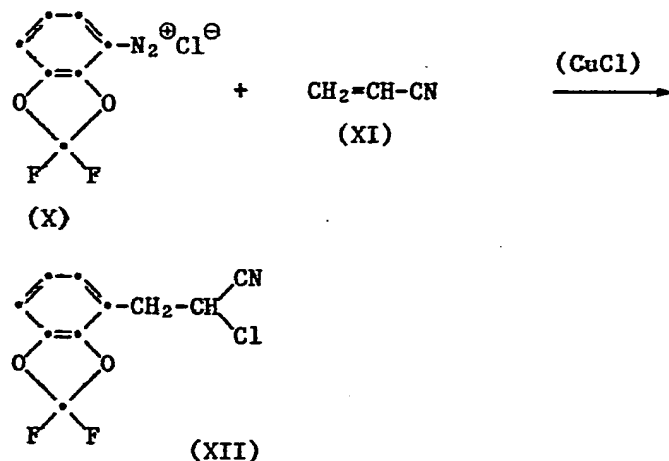
Die Sulfensäuren der Formel IV und die Amine der Formel VIII sind bekannt oder sind nach an sich bekannten Methoden herstellbar.

Bei der Herstellung des Zimtsäurenitrils der Formel II als Ausgangsverbindung der Formel Ia geht man von dem 2,3-(Difluormethylen)-oxy-anilin der Formel IX aus, das in der üblichen, dem Fachmann bekannten Weise zum Diazoniumsalz der Formel X umgesetzt wird:

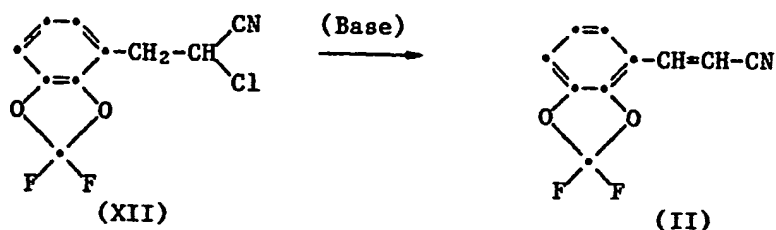




Dann lässt man das Diazoniumsalz der Formel X mit dem Acrylnitril der Formel XI in Gegenwart von Cu(I)-Chlorid in einem wässrigen Reaktionsmedium mit einem Dialkylketon als Lösungsvermittler zu dem Anlagerungsprodukt der Formel XII reagieren:



Anschliessend wird durch Umsetzung der Verbindung der Formel XII mit einem säurebindenden Mittel in einem inerten organischen Lösungsmittel HCl abgespalten und dabei das 2,3-(Difluormethylenedioxy)-zimtsäurenitril (Formel II) erhalten, wobei das Produkt ein cis/trans-Isomerengemisch darstellt, das chromatographisch in üblicher Weise getrennt werden kann:



Die durchgeführte Umsetzung des Diazoniumsalzes (Formel X) mit dem Acrylnitril (Formel XI) stellt eine Abwandlung der normalen "Sandmeyer"-Methode durch Anwendung der Bedingungen der "Meerwein"-Reaktion von aromatischen Diazonium-Verbindungen auf  $\alpha$ -,  $\beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen dar, wodurch der Ersatz der Diazoniumgruppe durch Halogen zu Gunsten der Anlagerungsreaktion zurückgedrängt wird (vgl. E. Müller, Angew. Chemie 61, 178 - 183, 1949).

In der praktischen Durchführung der Umsetzung werden die Reaktanten Diazoniumsalz und Acrylnitril im Verhältnis 1:1 bis 1:8, vorzugsweise 1:2, eingesetzt. Die Reaktionstemperaturen betragen 20° bis 50°C, bevorzugt 25° - 35°C. Die Reaktionsdauer beträgt 0,5 bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 bis 3 Stunden. Als Lösungsvermittler im wässrigen Reaktionsmedium wird bevorzugt Ethylmethylether eingesetzt.

Bei der Abspaltung von HCl aus der Verbindung der Formel XII werden als inerte Lösungsmittel beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Petrolether; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlorethylen; Ether und etherartige Verbindungen wie Dialkylether (Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether usw.), Dioxan, Tetrahydrofuran; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril; N,N-dialkylierte Amide wie Dimethylformamid; Dimethylsulfoxid; Ketone wie Aceton, Diethylketon, Methylethylketon und Gemische solcher Lösungsmittel untereinander verwendet. Als säurebindende Mittel dienen schwach nucleophile organische Basen, vorzugsweise

Trialkylamine. Die Abspaltungsreaktion wird bei Temperaturen, die von Raumtemperatur bis zur Rückflusstemperatur des verwendeten Lösungsmittels reichen, bevorzugt von 30° bis 60°C, durchgeführt. Die Reaktionsdauer beträgt 1 bis 24 Stunden, vorzugsweise 3 bis 12 Stunden.

Die Verbindung der Formel II ist ein wertvolles Zwischenprodukt zur Herstellung von Fungiziden und stellt als neue Verbindung einen Teil der Erfindung dar.

3-Phenyl-4-cyanopyrrolderivate sind bereits z. Teil als Fungizide bekannt. Solche Verbindungen werden z.B. in Tetrahedron Letters 52, 5337 - 5340 (1972) und der Deutschen Offenlegungsschrift DE-OS 29 27 480 beschrieben. Die Wirksamkeit der bekannten Derivate hat sich jedoch nicht immer in gewünschter Masse als voll befriedigend erwiesen.

Es wurde nun überraschend festgestellt, dass die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I ein sehr vorteilhaftes, die praktischen Bedürfnisse gut befriedigendes biozides Wirkungsspektrum gegen schädliche Mikroorganismen, insbesondere gegen phytopathogene Pilze und Bakterien, aufweisen. Sie besitzen sehr vorteilhafte kurative, systemische und insbesondere präventive Eigenschaften und lassen sich zum Schutz von zahlreichen Kulturpflanzen einsetzen. Mit dem Wirkstoff der Formel I können an Pflanzen oder an Pflanzenteilen (Früchte, Blüten, Laubwerk, Stengel, Knollen, Wurzeln) von unterschiedlichen Nutzkulturen die auftretenden Schädlinge eingedämmt oder vernichtet werden, wobei auch später zuwachsende Pflanzenteile vor phytopathogenen Mikroorganismen verschont bleiben.

Die erfindungsgemässen Wirkstoffe sind beispielsweise gegen die den folgenden Klassen angehörenden phytopathogenen Pilze wirksam: Ascomycetes z.B. Erysiphe, Sclerotinia, Fusarium, Monilinia, Helminthosporium; Basidiomycetes wie z.B. Puccinia, Tilletia, Rhizoctonia; sowie die der Klasse der Phycomycetes angehörenden Oomycetes wie Phytophthora. Als Pflanzenschutzmittel können die

Verbindungen der Formel I mit besonders gutem Erfolg gegen wichtige Schadpilze aus der Familie der Fungi imperfecti eingesetzt werden, so z.B. gegen *Cercospora*, *Pyricularia* und vor allem gegen *Botrytis*. *Botrytis* spp. (*B. Cinerea*, *B. allii*) stellen mit der Grauschimmelfäule an Reben, Erdbeeren, Äpfeln, Zwiebeln und anderen Obst- und Gemüsesorten einen bedeutenden wirtschaftlichen Schadfaktor dar. Dabei weist insbesondere die Verbindung Nr. 1.1 aus Tabelle 1 ein breites Wirkungsspektrum auf. Sie entfaltet nicht nur gegen *Pyricularia*, *Botrytis* und *Rhizoctonia* eine hervorragende fungizide Wirkung, sondern eignet sich auch zur erfolgreichen Bekämpfung von Erysiphe- und *Venturia*-Species. Ueberdies wirken die Verbindungen systemisch. Darüber hinaus lassen sich Verbindungen der Formel I erfolgreich zum Schutz verderblicher Waren pflanzlicher oder tierischer Herkunft einsetzen. Sie bekämpfen Schimmelpilze wie *Penicillium*, *Aspergillus*, *Rhizopus*, *Fusarium*, *Helminthosporium*, *Nigrospora* und *Alternaria* sowie Bakterien wie Buttersäurebakterien und Hefen wie *Candida*. Diese Wirksubstanzen zeigen ferner hervorragende Wirkung gegen Boden- und Samen-bürtige Pilze.

Als Pflanzenschutzmittel besitzen die Verbindungen der Formel I ein für die praktische Anwendung in der Landwirtschaft sehr günstiges Wirkungsspektrum zum Schutze von Kulturpflanzen, ohne diese durch unerwünschte Nebenwirkungen nachteilig zu beeinflussen.

Die Wirkstoffe der Formel I können ferner auch als Beizmittel zur Behandlung von Saatgut (Früchte, Knollen, Körner) und Pflanzenstecklingen zum Schutz vor Pilzinfektionen sowie gegen im Erdboden auftretende phytopathogene Pilze eingesetzt werden, wobei sie sich insbesondere als Getreidebeizmittel in der Bekämpfung von Pilzorganismen, wie beispielsweise *Fusarium*-, *Helminthosporium* und *Tilletia*-Arten, auszeichnen.

Die Erfindung betrifft somit auch mikrobizide Mittel sowie die Verwendung der Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung phytopathogener Mikroorganismen, insbesondere pflanzenschädigender Pilze bzw. die präventive Verhütung eines Befalls an Pflanzen und an Vorräten pflanzlicher oder tierischer Herkunft.

Als Zielkulturen für den Pflanzenschutz gelten im Rahmen dieser Erfindung beispielsweise folgende Pflanzenarten: Getreide: (Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Sorghum und Verwandte); Rüben: (Zucker- und Futterrüben); Kern-, Stein- und Beerenobst: (Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen, Erd-, Him- und Brombeeren); Hülsenfrüchte: (Bohnen, Linsen, Erbsen, Soja); Oelkulturen: (Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao, Erdnüssen); Gurkengewächse: (Kürbis, Gurken, Melonen); Fasergewächse: (Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute); Citrusfrüchte: (Orangen, Zitronen, Pampelmusen, Mandarinen); Gemüsesorten: (Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohllarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); Lorbeer- gewächse: (Avocado, Cinnamomum, Kampfer) oder Pflanzen wie Mais, Tabak, Nüsse, Kaffee, Zuckerrohr, Tee, Weinreben, Hopfen, Bananen- und Naturkautschukgewächse sowie Zierpflanzen (Compositen).

Im Vorratschutz werden die Verbindungen der Formel I in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, durch Einkapsulierung in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Bestreichen oder Giessen und die Form des Mittels werden den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen angepasst. Günstige Aufwandmengen liegen im allgemeinen bei 0,01 bis höchstens 2 kg Aktivsubstanz pro 100 kg zu schützendes Gut; sie hängen jedoch ganz wesentlich von der Beschaffenheit (Grösse der Oberfläche, Konsistenz, Feuchtigkeitsgehalt) des Gutes und dessen Umgebungseinflüssen ab.

Unter Lager- und Vorratsgütern sollen im Rahmen vorliegender Erfindung pflanzliche und/oder tierische Naturstoffe und deren Weiterverarbeitungsprodukte verstanden werden, beispielsweise die nachfolgend aufgezählten und aus dem natürlichen Lebenszyklus herausgenommenen Pflanzen, deren Pflanzenteile (Stengel, Blätter, Knollen, Samen, Früchte, Körner), die im frisch geernteten Zustand oder in weiterverarbeitbarer Form vorliegen (vorgetrocknet, befeuchtet, zerkleinert, gemahlen, geröstet). Als Beispiele, die keinen das Anwendungsgebiet limitierenden Charakter im Rahmen dieser Erfindung besitzen, seien folgende Agrarprodukte genannt: Getreide (wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Sorghum und Verwandte); Rüben (wie Möhren, Zucker- und Futterrüben); Kern-, Stein- und Beerenobst (wie Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen, Erd-, Him- und Brombeeren); Hülsenfrüchte (wie Bohnen, Linsen, Erbsen, Soja); Ölkulturen (wie Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao, Erdnüsse); Gurkengewächse (wie Kürbis, Gurken, Melonen); Fasergewächse (wie Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute, Nessel); Citrusfrüchte; Gemüsesorten (wie Spinat, Salat, Spargel, Kohlrarten, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); Lorbeergewächse (wie Avocado, Cinnamonum, Kampfer) oder Mais, Tabak, Nüsse, Kaffee, Zuckerrohr, Tee, Weintrauben, Kastanien, Hopfen, Bananen, Gras und Heu.

Als Naturprodukte tierischer Herkunft seien insbesondere getrocknete Fleisch- und Fischverarbeitungsprodukte wie Trockenfleisch, Trockenfisch, Fleischkonzentrate, Knochenmehl, Fischmehl und Tiertrockenfutter genannt.

Das behandelte Vorratsgut wird durch Behandlung mit Verbindungen der Formel I nachhaltig vor dem Befall durch Schimmelpilze und andere unerwünschte Mikroorganismen geschützt. Dadurch wird die Bildung toxischer und zum Teil karzinogener Schimmelpilze (Aflatoxine und Ochratoxine) unterbunden, das Gut vor dem Verderben bewahrt und dessen Qualität für längere Zeit aufrechterhalten. Das erfindungs-

gemässe Verfahren kann auf alle trockenen und feuchten Vorrats- und Lagergüter angewendet werden, die gegen Mikroorganismen, wie Hefen, Bakterien und insbesondere Schimmelpilze anfällig sind.

Ein bevorzugtes Verfahren zum Aufbringen des Wirkstoffes besteht in einem Besprühen oder Benetzen des Substrats mit einer flüssigen Aufbereitung oder im Vermischen des Substrats mit einer festen Aufbereitung der Aktivsubstanz. Das beschriebene Konservierungs-Verfahren ist ein Teil der vorliegenden Erfindung.

Wirkstoffe der Formel I werden üblicherweise in Form von Zusammensetzungen verwendet und können gleichzeitig oder nacheinander mit weiteren Wirkstoffen auf die zu behandelnde Fläche, Pflanze oder Substrat gegeben werden. Diese weiteren Wirkstoffe können sowohl Düngemittel, Spurenelement-Vermittler oder andere das Pflanzenwachstum beeinflussende Präparate sein. Es können aber auch selektive Herbizide, Insektizide, Fungizide, Bakterizide, Nematizide, Molluskizide oder Gemische mehrerer dieser Präparate sein, zusammen mit gegebenenfalls weiteren in der Formulierungstechnik üblichen Trägerstoffen, Tensiden oder anderen applikationsfördernden Zusätzen.

Geeignete Träger und Zusätze können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik zweckdienlichen Stoffen, wie z.B. natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- oder Düngemitteln. Besonders vorteilhafte Zusatzstoffe sind Phospholipide.

Ein bevorzugtes Verfahren zum Aufbringen eines Wirkstoffes der Formel I bzw. eines (agro)chemischen Mittels, das mindestens einen dieser Wirkstoffe enthält, ist das Aufbringen auf das Blattwerk (Blattapplikation). Anzahl der Applikationen und Aufwandmenge richten sich dabei nach dem Befallsdruck für den entsprechenden Erreger (Pilzsorte). Die Wirkstoffe der Formel I können aber auch über den Erdboden durch das Wurzelwerk in die Pflanze gelangen

(systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanze mit einer flüssigen Zubereitung tränkt oder die Substanzen in fester Form in den Boden einbringt, z.B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Die Verbindungen der Formel I können aber auch auf Samenkörner aufgebracht werden (Coating), indem man die Körner entweder mit einer flüssigen Zubereitung des Wirkstoffs tränkt oder sie mit einer festen Zubereitung beschichtet. Darüber hinaus sind in besonderen Fällen weitere Applikationsarten möglich, so z.B. die gezielte Behandlung der Pflanzenstengel oder der Knospen.

Die Verbindungen der Formel I werden dabei in unveränderter Form oder vorzugsweise zusammen mit den in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsmitteln eingesetzt und werden daher z.B. zu Emulsionskonzentraten, streichfähigen Pasten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, durch Verkapselungen in z.B. polymeren Stoffen in bekannter Weise verarbeitet. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Bestreichen oder Giessen werden gleich wie die Art der Mittel den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt. Günstige Aufwandmengen liegen im allgemeinen bei 50 g bis 5 kg Aktivsubstanz (AS) je ha; bevorzugt 100 g bis 2 kg AS/ha, insbesondere bei 200 g bis 600 g AS/ha.

Die Formulierungen d.h. die den Wirkstoff der Formel I und gegebenenfalls einen festen oder flüssigen Zusatzstoff enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, wie z.B. mit Lösungsmitteln, festen Trägerstoffen, und gegebenenfalls oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden).

Als Lösungsmittel können in Frage kommen: Aromatische Kohlenwasserstoffe, bevorzugt die Fraktionen C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub>, wie z.B. Xylolgemische oder substituierte Naphthaline, Phthalsäureester wie Dibutyl- oder Dioctylphthalat, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder



Paraffine, Alkohole und Glykole sowie deren Ether und Ester, wie Ethanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel wie N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid, sowie gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle wie epoxydiertes Kokosnussöl, Sonnenblumenöl oder Sojaöl; oder Wasser.

Als feste Trägerstoffe, z.B. für Stäubemittel und dispergierbare Pulver, werden in der Regel natürliche Gesteinsmehle verwendet, wie Calcit, Talkum, Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit. Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften können auch hochdisperse Kieselsäure oder hochdisperse saugfähige Polymerisate zugesetzt werden. Als gekörnte, adsorptive Granulatträger kommen poröse Typen wie z.B. Bimsstein, Ziegelbruch, Sepiolit oder Bentonit, als nicht adsorptive Trägermaterialien z.B. Calcit oder Sand in Frage. Darüber hinaus kann eine Vielzahl von vorgranulierten Materialien anorganischer oder organischer Natur wie insbesondere Dolomit oder zerkleinerte Pflanzenrückstände, wie z.B. Korkmehl oder Sägemehl, verwendet werden.

Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Unter Tensiden sind auch Tensidemische zu verstehen.

Geeignete anionische Tenside können sowohl sog. wasserlösliche Seifen, als auch wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen sein.

Als Seifen seien die Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierten Ammoniumsalze von höheren Fettsäuren ( $C_{10}$ - $C_{22}$ ), wie z.B. die Na- oder K-Salze der Oel- oder Stearinsäure, oder von natürlichen Fettsäuregemischen, die z.B. aus Kokosnuss- oder Talgöl gewonnen werden können. Ferner sind auch die Fettsäure-methylaurinsalze zu erwähnen.

Häufiger werden jedoch sog. synthetische Tenside verwendet, insbesondere Fettsulfonate, Fettsulfate, sulfonierte Benzimidazolderivate oder Alkylsulfonate.

Die Fettsulfonate oder -sulfate liegen in der Regel als Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls substituierte Ammoniumsalze vor und weisen einen Alkalirest mit 8 bis 22 C-Atomen auf, wobei Alkyl auch den Alkylteil von Acylresten einschliesst, z.B. das Na- oder Ca-Salz der Ligninsulfonsäure, des Dodecylschwefelsäureesters oder eines aus natürlichen Fettsäuren hergestellten Fettalkoholsulfatgemisches. Hierher gehören auch die Salze der Schwefelsäureester und Sulfonsäuren von Fettalkohol-Ethylenoxid-Addukten. Die sulfonierten Benzimidazolderivate enthalten vorzugsweise 2-Sulfonsäuregruppen und einen Fettsäurerest mit 8-22 C-Atomen. Alkylarylsulfonate sind z.B. die Na-, Ca- oder Triethanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, oder eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensationsproduktes.

Ferner kommen auch entsprechende Phosphate wie z.B. Salze des Phosphorsäureesters eines p-Nonylphenol-(4-14-ethylenoxidaddukts in Frage.

Als nichtionische Tenside kommen in erster Linie Polyglykoletherderivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren und Alkylphenolen in Frage, die 3 bis 30 Glykolethergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im (aliphatischen) Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 18 Kohlenstoffatome im Alkylrest der Alkylphenole enthalten können.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 g Propylenglykolethergruppen enthaltenden Polyethylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Ethylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypro-

pylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Ethylenglykoleinheiten.

Als Beispiele nichtionischer Tenside seien Nonylphenolpolyethoxyethanole, Ricinusölpolyglykoether, Polypropylen-Polyethylenoxidaddukte, Tributylphenoxypolyethylenethanol, Polyethylenglykol und Octylphenoxypolyethoxyethanol erwähnt.

Ferner kommen auch Fettsäureester von Polyoxyethylensorbitan wie das Polyoxyethylensorbitan-trioleat in Betracht.

Bei den kationischen Tensiden handelt es sich vor allem um quartäre Ammoniumsalze, welche als N-Substituenten mindestens einen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen enthalten und als weitere Substituenten niedrige, gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Benzyl- oder niedrige Hydroxyalkylreste aufweisen. Die Salze liegen vorzugsweise als Halogenide, Methylsulfate oder Ethylsulfate vor, z.B. das Stearyltrimethylammoniumchlorid oder das Benzyl-di(2-chlorethyl)ethylammoniumbromid. Auf dem Vorratsschutzgebiet werden die für die menschliche und tierische Ernährung unbedenklichen Zuschlagstoffe bevorzugt.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.%, Wirkstoff der Formel I, 99,9 bis 1 Gew.%, insbesondere 99,8 bis 5 Gew.%, eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.%, eines Tensides.

Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel.

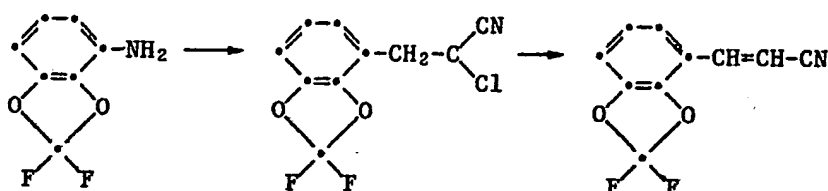
Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren, Entschäumer, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte enthalten.

Derartige (agro)chemische Mittel sind ein Bestandteil der vorliegenden Erfindung.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung, ohne dieselbe einzuschränken (Prozente und Teile beziehen sich auf Gewicht; Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben).

### Herstellungsbeispiele

#### 1.1. Herstellung von 2,3-(Difluormethyldioxy)-zimtsäurenitril



a) Zu einer Lösung von 34.6 g 4-Amino-2,2-difluorbenzodioxol in 71 ml Essigsäure werden 50 ml 32%-ige Salzsäure und 6 ml Wasser gegeben. Zum resultierenden Gemisch wird bei 0° eine Lösung von 15 g Natriumnitrit in 30 ml Wasser zugetropft und anschliessend noch 1 Stunde bei 0° weitergerührt. Die entstandene Suspension wird nun bei 27 - 30° portionenweise zu 27 ml Acrylnitril und 24 ml Aethylmethylketon zufließen gelassen. Aus einem separaten Tropftrichter wird gleichzeitig eine Lösung von 0.75 g Cu(I)-chlorid in 7.5 ml 32%-iger Salzsäure zugetropft. Nach beendetem Zutropfen wird noch 30 Min. bei 35° gerührt und dann auf Eis gegossen. Das Gemisch wird zweimal mit Methylenchlorid extrahiert, die organischen Phasen zweimal mit verdünnter, eiskalter Natronlauge extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat auf ein Volumen von 700 ml eingengt.

b) Die obige Methylenchlorid-Lösung wird mit 34.6 ml Triethylamin versetzt und 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die dunkle Lösung wird nach dem Abkühlen auf Eiswasser gegossen. Die Phasen werden getrennt und die Wasserphase nochmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen werden zweimal mit eiskalter, verdünnter Salzsäure und anschliessend mit halbgesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Durch Chromatographie des rohen cis/trans Gemisches (Petroleumbenzin/Ethylacetat 20:1) kann das zur Hauptsache gebildete trans-Isomere des obigen Zimtsäurenitrils in reiner Form erhalten werden. Gelbliche Kristalle Smp. 53-56°.

NMR (60 MHz, CFC1<sub>3</sub>) 6.2 ppm (d, J = 17 Hz, 1H);

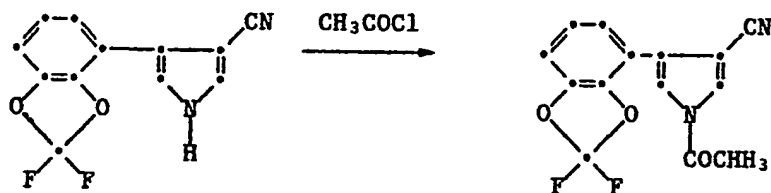
7.2 ppm (s, 3H),; 7.4 ppm (d, J = 17 Hz, 1H).

#### 1.2. Herstellung von 3-(2,2-Difluorbenzodioxol-4-yl)-4-cyanopyrrol



Aus zwei Tropftrichtern werden je eine Lösung von 38.8 g des obigen Zimtsäurenitrils und 43.4 g Tosmic in 250 ml Tetrahydrofuran und von 29.2 g Kalium-tertiär-butylat in 250 ml Tetrahydrofuran, bei -5° bis +5° in 100 ml Tetrahydrofuran getropft. Anschliessend wird 1 Stunde bei 0° und 2 weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf Eiswasser gegossen und zweimal mit Aethylacetat extrahiert. Die organischen Extrakte werden viermal mit halbgesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, mit Kieselgel, etwas Aktivkohle und Tonsil verrührt, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird aus wenig Methylenchlorid bei -30° kristallisiert. Es werden 16.5 g beige Kristalle mit Smp. 197-199° erhalten.

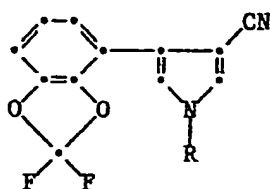
1.3. Herstellung von 1-Acetyl-3-(2,2-Difluor-benzodioxol-4-yl)-4-cyanopyrrol



Zu einer Lösung von 2.5 g des obigen Pyrrols in 10 ml Tetrahydrofuran werden 0.2 g 4-Dimethylaminopyridin und 1.6 ml Triethylamin gegeben. Nun wird bei  $-10^\circ$  langsam eine Lösung von 0.85 ml Acetylchlorid in 5 ml Tetrahydrofuran zutropfen gelassen. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei auftauendem Eisbad gerührt, filtriert und das Filtrat eingeeengt. Der feste Rückstand wird aus Toluol/-Petroleumbenzin umkristallisiert. Dabei erhält man kristallines N-(Acetyl)-3-[2,2-Difluoro-benzodioxol-4-yl]-4-cyanopyrrol. Smp.  $133-135^\circ$ .

Auf analoge Weise werden die in der Tabelle angegebenen Verbindungen Nr. 1.3 bis Nr. 1.32 hergestellt.

Tabelle 1



Nr.	R	chem.-phys. Daten
1.1	H	Fp. 197 - 199°
1.2	-COCH <sub>3</sub>	Fp. 133 - 135°
1.3	-COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Fp. 148 - 150°
1.4	-CO-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (n)	Fp. 133 - 135°
1.5	-CO-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (c)	
1.6	-CO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	Fp. 122 - 125°
1.7	-CO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (s)	
1.8	-CO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (i)	
1.9	-CO-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	Fp. 141 - 143
1.10	-CO-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (n)	
1.11	-CO-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (n)	
1.12	-CO-CH <sub>2</sub> Cl	
1.13	-CO-CH <sub>2</sub> Br	
1.14	-CO-CF <sub>3</sub>	
1.15	-CO-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	Fp. 139 - 141°
1.16	-COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	
1.17	-CO-CH=CH <sub>2</sub>	
1.18	-CO-CH=CH-CH <sub>3</sub>	Fp. 172 - 174°
1.19	-CO-C≡CH	
1.20	-CO-cyclopropyl	Fp. 195 - 197°
1.21	-CO-cyclopentyl	
1.22	-CO-cyclohexyl	
1.23	-CO-tetrahydrofuran-2-yl	Fp. 116 - 118°
1.24	-CO-OCH <sub>3</sub>	Fp. 143 - 145°
1.25	-CO-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
1.26	-CO-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	
1.27	-CO-OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	R	chem.-phys. Daten
1.28	-CO-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	Fp. 126 - 128°
1.29	-CO-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	
1.30	-CO-OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	
1.31	-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	
1.32	-CO-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	

2. Formulierungsbeispiele für flüssige Wirkstoffe der Formel I  
(% = Gewichtsprozent)

<u>2.1. Emulsion-Konzentrate</u>	a)	b)	c)
Wirkstoff aus Tabelle 1	25%	40%	50%
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	5%	8%	6%
Ricinusöl-polyäthylenglykoläther (36 Mol Äthylenoxid)	5%	-	-
Tributylphenoyl-polyäthylenglykol- äther (30 Mol Äthylenoxid)	-	12%	4%
Cyclohexanon	-	15%	20%
Xylolgemisch	65%	25%	20%

Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

<u>2.2. Lösungen</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff aus Tabelle 1	80%	10%	5%	95%
Äthylenglykol-monomethyläther	20%	-	-	-
Polyäthylenglykol M G 400	-	70%	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	20%	-	-
Epoxydiertes Kokosnussöl	-	-	1%	5%
Benzin (Siedegrenzen 160-190°C)	-	-	94%	-

(MG = Molekulargewicht)



2.3. Granulate

	a)	b)
Wirkstoff aus Tabelle 1	5%	10%
Kaolin	94%	
Hochdisperse Kieselsäure	1%	-
Attapulgit	-	90%

Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschliessend im Vakuum abgedampft.

2.4. Stäubemittel

	a)	b)
Wirkstoff aus Tabelle 1	2%	5%
Hochdisperse Kieselsäure	1%	5%
Talkum	97%	-
Kaolin	-	90%

Durch inniges Vermischen auf Trägerstoffe mit dem Wirkstoff erhält man gebrauchsfertige Stäubemittel.

2.5. Spritzpulver

	a)	b)	c)
Wirkstoff aus Tabelle 1	25%	50%	75%
Na-Ligninsulfonat	5%	5%	-
Na-Laurylsulfat	3%	-	5%
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6%	10%
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (7-8 Mol Äthylenoxid)	-	2%	-
Hochdisperse Kieselsäure	5%	10%	10%
Kaolin	62%	27%	-

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

2.6. Emulsions-Konzentrat

Wirkstoff aus Tabelle 1	10%
Octylphenolpolyäthylenglykoläther (4-5 Mol Äthylenoxid)	3%
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	3%
Ricinusölpolyglykoläther (35 Mol Äthylenoxid)	4%
Cyclohexanon	30%
Xylolgemisch	50%

Aus diesem Konzentrat können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

2.7. Stäubemittel

	a)	b)
Wirkstoff aus Tabelle 1	5%	8%
Talkum	95%	-
Kaolin	-	92%

Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit dem Träger vermischt auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

2.8. Extruder Granulat

Wirkstoff aus Tabelle 1	10%
Na-Ligninsulfonat	2%
Carboxymethylcellulose	1%
Kaolin	87%

Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschliessend im Luftstrom getrocknet.

2.9. Umhüllungs-Granulat

Wirkstoff aus Tabelle 1	3%
Polyäthylenglykol M G 200	3%
Kaolin	94%
(MG = Molekulargewicht)	

Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyäthylenglykol angefeuchtete Kaolin gleichmässig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

#### 2.10. Suspensions-Konzentrat

Wirkstoff aus Tabelle 1	40%
Aethylenglykol	10%
Nonylphenolpolyäthyleglykoläther (15 Mol Aethylenoxid)	6%
N-Ligninsulfonat	10%
Carboxymethylcellulose	1%
37%ige wässrige Formaldehyd-Lösung	0,2%
Silikonöl in Form einer 75%igen wässrigen Emulsion	0,8%
Wasser	32%

Der fein gemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

#### 3. Biologische Beispiele:

##### Beispiel 3.1.: Wirkung gegen Puccinia graminis auf Weizen

###### a) Residual-protektive Wirkung

Weizenpflanzen werden 6 Tage nach der Aussaat mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Uredosporensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 48 Stunden bei 95 - 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C werden die infizierten Pflanzen in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt. Die Beurteilung der Rostpustelentwicklung erfolgt 12 Tage nach der Infektion.

**b) Systemische Wirkung**

Zu Weizenpflanzen wird 5 Tage nach der Aussaat eine aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellte Spritzbrühe gegossen (0,006 % Aktivsubstanz bezogen auf das Bodenvolumen). Nach 48 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Uredosporensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation während 48 Stunden bei 95 - 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C werden die infizierten Pflanzen in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt. Die Beurteilung der Rostpustelnentwicklung erfolgt 12 Tage nach der Infektion.

Verbindungen aus der Tabelle 1 zeigten gegen Puccinia-Pilze eine gute Wirkung. Unbehandelte aber infizierte Kontrollpflanzen zeigten einen Puccinia-Befall von 100 %. Unter anderen hemmten die Verbindungen Nr. 1.2, 1.15, 1.24, 1.30, 1.32 den Puccinia-Befall auf 0 bis 5 %.

**Beispiel 3.2.: Wirkung gegen Cercospora arachidicola auf Erdnusspflanzen****Residual-protektive Wirkung**

10 - 15 cm hohe Erdnusspflanzen werden mit einer aus Spritzpulver der Wirksubstanz hergestellten Spritzbrühe (0,006 % Aktivsubstanz) besprüht und 48 Stunden später mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Die infizierten Pflanzen werden während 72 Stunden bei ca. 21°C und hoher Luftfeuchtigkeit inkubiert und anschliessend bis zum Auftreten der typischen Blattflecken in einem Gewächshaus aufgestellt. Die Beurteilung der fungiziden Wirkung erfolgt 12 Tage nach der Infektion basierend auf Anzahl und Grösse der auftretenden Flecken.

Im Vergleich zu unbehandelten, aber infizierten Kontrollpflanzen (Anzahl und Grösse der Flecken = 100 %), zeigten Erdnusspflanzen, die mit Wirkstoffen aus der Tabelle 1 behandelt wurden, einen stark reduzierten Cercospora-Befall. So verhinderten die Verbindungen Nr. 1.1, 1.2, 1.15 in obigen Versuchen das Auftreten von Flecken fast vollständig.

Beispiel 3.3.: Wirkung gegen Erysiphe graminis auf GersteResidual-protective Wirkung

Ca. 8 cm hohe Gerstenpflanzen werden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 3 - 4 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit Konidien des Pilzes bestäubt. Die infizierten Gerstenpflanzen werden in einem Gewächshaus bei ca. 22°C aufgestellt und der Pilzbefall nach 10 Tagen beurteilt. Verbindungen aus der Tabelle 1 waren gut wirksam gegen Erysiphe-Befall von Gerste.

Beispiel 3.4.: Residual-protective Wirkung gegen Venturia inaequalis auf Apfeltrieben

Apfelstecklinge mit 10 - 20 cm langen Frischtrieben werden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,06 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Die Pflanzen werden dann während 5 Tagen bei 90 - 100 % relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert und während 10 weiteren Tagen in einem Gewächshaus bei 20 - 24°C aufgestellt. Der Schorbefall wird 1 - 5 Tage nach der Infektion beurteilt. Wirkstoffe aus der Tabelle 1 zeigten gute Wirksamkeit gegen Venturia auf Apfeltrieben. Verbindungen Nr. 1.1, 1.2, 1.15, 1.24, 1.30, 1.32 hemmten den Krankheitsbefall auf weniger als 10 %. Unbehandelte aber infizierte Triebe zeigten einen 100 %igen Venturia-Befall.

Beispiel 3.5.: Wirkung gegen Botrytis cinerea auf BohnenResidual protective Wirkung

Ca. 10 cm hohe Bohnen-Pflanzen werden mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 48 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Nach einer Inkubation der infizierten Pflanzen während 3 Tagen bei 95 - 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 21°C erfolgt die Beurteilung des Pilzbefalls. Die Verbindungen aus der Tabelle 1 hemmten in vielen Fällen die Pilzinfektion sehr stark. Bei einer Konzentration von 0.02 % erwiesen

sich z.B. die Verbindungen Nr. 1.1, 1.2, 1.15, 1.24, 1.30, 1.32 als voll wirksam (Krankheitsbefall 0 bis 5 %). Befall unbehandelter aber infizierter Bohnenpflanzen betrug 100 %.

Beispiel 3.6.: Wirkung gegen Botrytis cinerea an Apfelfrüchten

Künstlich verletzte Aepfel werden behandelt, indem eine aus Spritzpulver der Wirksubstanz hergestellte Spritzbrühe auf die Verletzungsstellen aufgetropft wird. Die behandelten Früchte werden anschliessend mit einer Sporensuspension von Botrytis cinerea inokuliert und während einer Woche bei einer hohen Luftfeuchtigkeit und ca. 20°C inkubiert.

Bei der Auswertung werden die angefaulten Verletzungsstellen gezählt und daraus die fungizide Wirkung der Testsubstanz abgeleitet. Verbindungen aus Tabelle 1 waren gut wirksam gegen Botrytis-Befall von Apfelfrüchten. Unter anderen hemmten die Verbindungen Nr. 1.1, 1.2, 1.15, 1.24, 1.30, 1.32 den Pilzbefall im Vergleich zu unbehandelten Kontrollfrüchten (mit 100 % Befall) fast vollständig.

Beispiel 3.7.: Wirkung gegen Alternaria solani auf Tomate

Tomatenpflanzen werden nach dreiwöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffs hergestellten Spritzbrühe (0,06 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 24 Stunden werden die Tomatenpflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Die Beurteilung der fungiziden Wirkung erfolgt aufgrund des Pilzbefalls nach einer Inkubation der infizierten Pflanzen während 8 Tagen bei hoher Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 18 - 22°C. Verbindungen aus der Tabelle 1 bewirkten eine stark Reduktion des Alternaria-befalls; so hemmten die Substanzen Nr. 1.1, 1.2, 1.15, 1.24, 1.30, 1.32 den Befall vollständig (0 - 5 %).

Beispiel 3.8.: Wirkung gegen Pyricularia oryzae auf Reis

Reispflanzen werden nach zweiwöchiger Anzucht mit einer aus Spritzpulver des Wirkstoffes hergestellten Spritzbrühe (0,02 % Aktivsubstanz) besprüht. Nach 48 Stunden werden die behandelten Pflanzen mit einer Konidiensuspension des Pilzes infiziert. Nach 5 Tagen Inkuba-

tion bei 95 - 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 24°C wird der Pilzbefall beurteilt. Verbindungen aus Tabelle 1 zeigten eine gute Hemmung des Pyriculariabefalls, so reduzierten z.B. die Verbindungen Nr. 1.1, 1.2, 1.15, 1.24, 1.30, 1.32 den Befall auf weniger als 10 %.

Beispiel 3.9.: Wirkung gegen Fusarium nivale auf Roggen

Auf natürliche Weise mit *Fusarium nivale* infizierter Roggen der Sorte Tetrahell wird auf einer Mischrolle mit dem zu prüfenden Fungizid gebeizt, wobei eine Konzentration von 60 ppm AS (bezogen auf das Gewicht des Saatgutes) zur Anwendung gelangt. Der infizierte und behandelte Roggen wird im Oktober im Freiland mittels einer Sämaschine auf Parzellen von 3 m Länge und 6 Saatreihen mit dreifacher Wiederholung ausgesät. Bis zur Befallsauswertung wird die Versuchspflanzung unter normalen Feldbedingungen kultiviert (vorzugsweise in einer Region mit geschlossener Schneedecke während der Wintermonate). Zur Ermittlung der Wirkstoffaktivität wird im Frühjahr, unmittelbar nach der Schneeschmelze, der prozentuale Anteil *Fusarium*-befallener Pflanzen ausgezählt. Verbindungen aus der Tabelle 1 zeigten in diesem Versuch gute Wirksamkeit gegen *Fusarium* auf Roggen. Unbehandelte jedoch infizierte Kontrollpflanzen wiesen dagegen einen *Fusarium*-Befall von 100 % auf.

Beispiel 3.10: Wirkung gegen Helminthosporium gramineum an Gerste

Auf natürliche Weise mit *Helminthosporium gramineum* infizierte Wintergerste der Sorte "Cl" wird auf einer Mischrolle mit dem zu prüfenden Fungizid gebeizt, wobei eine Konzentration von 60 ppm AS (bezogen auf das Gewicht des Saatgutes) zur Anwendung gelangt. Die infizierte und behandelte Gerste wird im Oktober im Freiland mittels einer Sämaschine auf Parzellen von 2 m Länge und 3 Saatreihen mit dreifacher Wiederholung ausgesät. Bis zur Befallsauswertung wird die Versuchspflanzung unter normalen Feldbedingungen kultiviert. Zur Ermittlung der Wirkstoffaktivität werden zum Zeitpunkt des Aehrenschießens der prozentuale Anteil *Helminthosporium*-befallener Halme ausgezählt. Verbindungen aus Tabelle 1 zeigten in diesem Versuch

gute Wirksamkeit gegen *Helminthosporium*. Unbehandelte jedoch infizierte Kontrollpflanzen wiesen dagegen einen *Helminthosporium*-Befall von 100 % auf.

Beispiel 3.11: Wirkung gegen *Tilletia caries* an Weizen

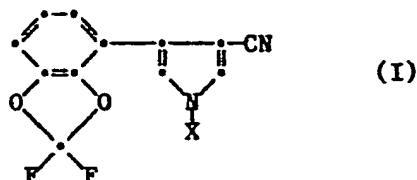
Künstlich mit Brandsporen von *Tilletia caries* infizierte Winterweizen der Sorte Probus (3 g trockenes Sporenmaterial auf 1 kg Saatgut) wird auf einer Mischrolle mit dem zu prüfenden Fungizid gebeizt, wobei eine Konzentration von 60 ppm AS (bezogen auf das Gewicht des Saatgutes) zur Anwendung gelangt. Der infizierte und behandelte Weizen wird im Oktober im Freiland mittels einer Sämaschine auf Parzellen von 2 m Länge und 3 Saatreihen mit dreifacher Wiederholung ausgesät. Zur Ermittlung der Wirkstoffaktivität werden zum Zeitpunkt der Aehrenreife der prozentuale Anteil *Tilletia*-befallener Aehren ausgezählt.

Verbindungen aus Tabelle 1 zeigten in diesem Versuch gute Wirksamkeit gegen *Tilletia*. Unbehandelte jedoch infizierte Kontrollpflanzen wiesen dagegen einen *Tilletia*-Befall von 100 % auf.



Patentansprüche für die Vertragsstaaten DE, GB, FR, CH, LI, IT, NL, BE, SE, LU

1. Verbindungen der Formel I



in welcher

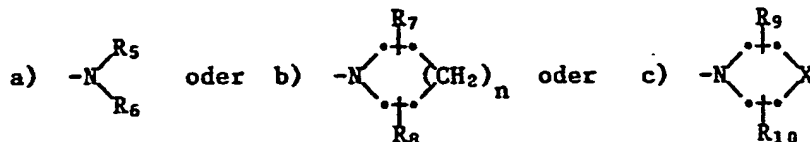
X folgende Bedeutungen hat:

A: Wasserstoff oder CO-R<sub>1</sub>, wobei R<sub>1</sub> unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder Tetrahydrofur-2-yl darstellt;

B: S-R<sub>2</sub>, worin R<sub>2</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Haloalkyl bedeutet;

C: CH(Y)R<sub>3</sub>, wobei R<sub>3</sub> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Haloalkyl und Y für Hydroxy, Halogen oder OC(O)R<sub>4</sub> stehen, worin R<sub>4</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Haloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, 2-Tetrahydrofuryl, 2-Tetrahydropyranyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonyl darstellen;

D: CH<sub>2</sub>-Z, wobei Z für eine der Gruppen



steht, worin R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl,

unsubstituiertes oder durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Haloalkyl und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten, mit der Massgabe, dass nur R<sub>5</sub> oder R<sub>6</sub> Wasserstoff sein kann; R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonyl darstellen oder beide zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden; R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonyl stehen; und X Sauerstoff, Schwefel,  $\text{>C=O}$  oder  $\text{>N-R}_9$  bedeutet;

worin R<sub>11</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Formyl; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-carbonyl darstellt; und n für eine der Zahlen 0 oder 1 steht.

2. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, worin X Wasserstoff oder CO-R<sub>1</sub>, wobei R<sub>1</sub> unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl, unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder Tetrahydrofur-2-yl darstellt.

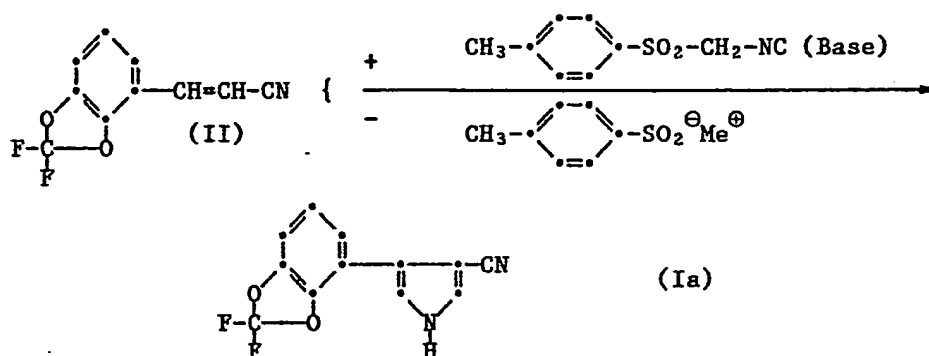
3. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 2, worin X Wasserstoff oder COR<sub>1</sub>, wobei R<sub>1</sub> unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder durch Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl; C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl, unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, oder durch Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy; C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder Tetrahydrofur-2-yl.

4. Eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1, ausgewählt aus der Gruppe:

- 3-(2,2-Difluor-benzodioxol-4-yl)-4-cyanopyrrol;
- 1-Acetyl-3-(2,2-difluor-benzodioxol-4-yl)-4-cyanopyrrol;
- 1-Methoxyacetyl-3-(2,2-difluor-benzodioxol-4-yl)-4-cyanopyrrol;
- 1-Methoxycarbonyl-3-(2,2-difluor-benzodioxol-4-yl)-4-cyanopyrrol;
- 1-Allyloxy-carbonyl-3-(2,2-difluor-benzodioxol-4-yl)-4-cyanopyrrol;
- 1-n-Propoxyacetyl-3-(2,2-difluor-benzodioxol-4-yl)-4-cyanopyrrol.

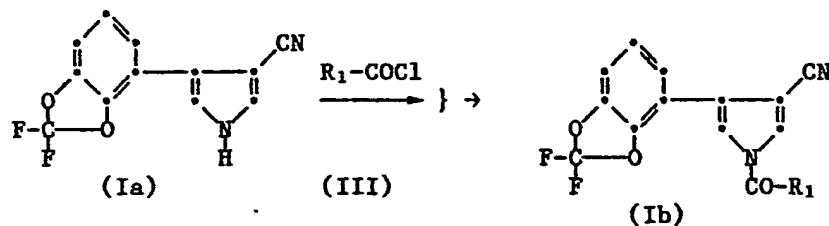
5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

a) die Verbindung der Formel II mit p-Toluolsulfonylmethylisocyanid in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base bei Temperaturen von  $-30^{\circ}$  bis  $120^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bei  $-30^{\circ}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$ , zu einer Verbindung der Formel Ia umgesetzt wird:



wobei  $\text{Me}^{\oplus}$  ein Alkali- oder Erdalkaliumion bedeutet, und

b) anschliessend die Verbindung der Formel Ia in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und gegebenenfalls eines Katalysators in einem organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von  $-25^{\circ}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise von  $-10^{\circ}$  bis  $75^{\circ}\text{C}$ , acyliert wird:



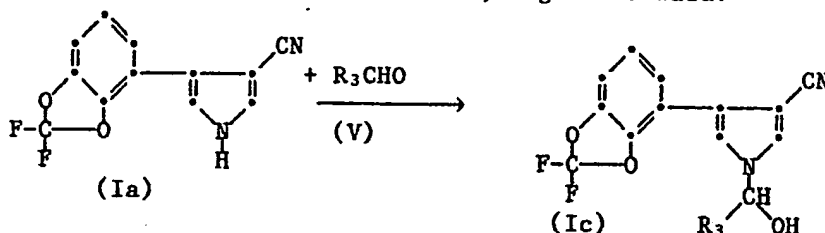
wobei  $R_1$  die unter Formel I in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat,  
oder

c) die Verbindung der Formel Ia mit einem reaktionsfähigen Säurederivat einer Sulfensäure der Formel IV



in Gegenwart eines säurebindenden Mittels gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von  $-30^\circ$  bis  $100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $-10^\circ$  bis  $20^\circ\text{C}$ , umgesetzt wird oder

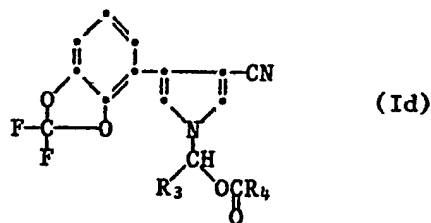
d) die Verbindung der Formel Ia mit einem Aldehyd der Formel V zu einem Hydroxyderivat der Formel Ic bei Temperaturen von  $0^\circ$  bis  $200^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $0^\circ$  bis  $160^\circ\text{C}$ , umgesetzt wird:



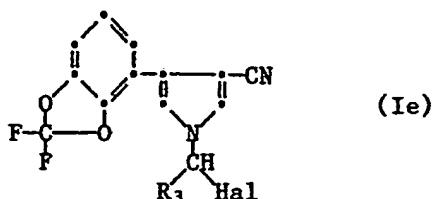
und anschliessend an der Verbindung Ic die OH-Gruppe gegen einen anderen Rest Y ausgetauscht wird, indem eine Verbindung der Formel Ic entweder mit einer Säure der Formel VI



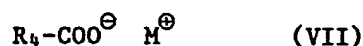
oder mit einem Säurehalogenid oder Säureanhydrid davon zu dem Acyloxyderivat der Formel Id



in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt wird,  
oder zuerst die OH-Gruppe der Verbindung der Formel Ic gegen ein Halogenatom ausgetauscht wird, was eine Verbindung der Formel Ie



ergibt, und diese dann weiter durch Reaktion mit einem Salz der Formel VII



in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 0° bis 150°C, vorzugsweise 20° bis 80°C, in eine Verbindung der Formel Id übergeführt wird, wobei die Reste R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> die unter Formel I in Anspruch angegebenen Bedeutungen besitzt, Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor und Brom, steht und M<sup>⊕</sup> ein Metallkation, vorzugsweise Na<sup>⊕</sup>, K<sup>⊕</sup>, Mg<sup>⊕⊕</sup> oder Ca<sup>⊕⊕</sup>, darstellen, oder

e) die Verbindung der Formel Ia mit einer Verbindung der Formel VIII



entweder in einem protischen Lösungsmittel bei Temperaturen von 0° bis 120°C, vorzugsweise 20°C bis zur Rückflusstemperatur des verwendeten Lösungsmittels, in Gegenwart eines basischen oder sauren Reaktionskatalysators mit Formaldehyd; oder in einem aprotischen Lösungsmittel in Gegenwart eines basischen Reaktionskatalysators bei Temperaturen von 0° bis 120°C, vorzugsweise 20° bis 80°C, mit 1,3,5-Trioxan oder Paraformaldehyd umgesetzt wird, wobei der Rest Z die unter Formel I in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzt.

6. Verbindung 2,3-(Difluormethylenedioxy)-zimtsäurenitril.

7. Mikrobizides Mittel zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalls von lebenden Pflanzen und/oder zur Konservierung von verderblichem Lagergut pflanzlicher oder tierischer Herkunft, dadurch gekennzeichnet, dass es als mindestens eine aktive Komponente eine der in Anspruch 1 definierten Verbindungen enthält.

8. Mittel gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es als aktive Komponente mindestens eine der in den Ansprüchen 2 bis 4 definierten Verbindungen enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1 bis 99 % eines Wirkstoffs der Formel I, 99,9 bis 1 % eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 % eines Tensides enthält.

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1 bis 95 % eines Wirkstoffes der Formel I 99,8 bis 5 % eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0,1 bis 25 % eines Tensides enthält.

11. Verfahren zur Herstellung eines in den Ansprüchen 7 bis 10 definierten (agro)chemischen Mittels, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Verbindung der Formel I gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 mit geeigneten festen oder flüssigen Zusatzstoffen und Tensiden innig vermischt.

12. Verfahren zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalls von Kulturpflanzen durch phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 auf die Pflanze, Pflanzenteile oder deren Standort appliziert.

13. Verfahren zur Beizung von Saatgut und Pflanzenstecklingen zum Schutz gegen den Befall durch Pilzorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel I gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 auf das Saatgut oder die Pflanzenstecklinge appliziert.

14. Verfahren zur Konservierung bzw. zum Schutz von Vorrats- oder Lagergut pflanzlicher und/oder tierischer Herkunft vor schädlichen Mikroorganismen durch Behandlung des Gutes mit mindestens einer mikrobizid wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4.

15. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 zur Bekämpfung und/oder zur präventiven Verhütung eines Befalls von Mikroorganismen.

16. Verwendung nach Anspruch 15 von Verbindungen der Formel I gemäss einem der Ansprüche 2 bis 4.

17. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Mikroorganismen um phytopathogene Pilze handelt.

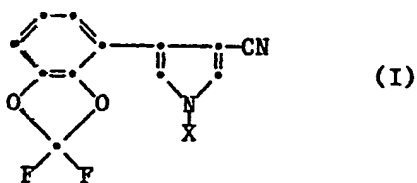
18. Verwendung gemäss Anspruch 17 gegen Pilze aus den Klassen Ascomycetes, Basidiomycetes oder Fungi imperfecti.

19. Verwendung gemäss Anspruch 18 gegen Botrytis-Pilze.

5-15396/+

Patentansprüche für den Vertragsstaat AT

1. Mikrobizides Mittel enthaltend neben üblichen Träger- und Hilfstoffen eine Verbindung der Formel I



in welcher

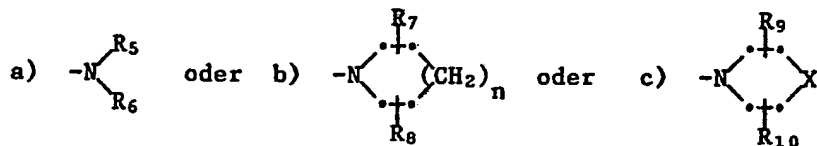
X folgende Bedeutungen hat:

A: Wasserstoff oder CO-R<sub>1</sub>, wobei R<sub>1</sub> unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder Tetrahydrofur-2-yl darstellt;

B: S-R<sub>2</sub>, worin R<sub>2</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Haloalkyl bedeutet;

C: CH(Y)R<sub>3</sub>, wobei R<sub>3</sub> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Haloalkyl und Y für Hydroxy, Halogen oder OC(O)R<sub>4</sub> stehen, worin R<sub>4</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Haloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, 2-Tetrahydrofuryl, 2-Tetrahydropyranyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxycarbonyl darstellen;

D: CH<sub>2</sub>-Z, wobei Z für eine der Gruppen





steht, worin  $R_5$  und  $R_6$  unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxycarbonyl substituiertes  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl;  $C_3$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_6$ -Alkynyl,  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl und/oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten, mit der Massgabe, dass nur  $R_5$  oder  $R_6$  Wasserstoff sein kann;  $R_7$  und  $R_8$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy-carbonyl darstellen oder beide zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden;  $R_9$  und  $R_{10}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxycarbonyl stehen; und X Sauerstoff, Schwefel,  $\text{>C=O}$  oder  $\text{>N-R}_9$  bedeutet;

worin  $R_{11}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Formyl;  $C_1$ - $C_6$ -Alkanoyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxycarbonyl darstellt; und n für eine der Zahlen 0 oder 1 steht.

2. Mittel nach Anspruch 1 enthaltend eine Verbindung der Formel I, worin X Wasserstoff oder  $\text{CO-R}_1$ , wobei  $R_1$  unsubstituiertes  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder durch Halogen oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxy substituiertes  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl;  $C_3$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_6$ -Alkynyl, unsubstituiertes  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy oder durch Halogen oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxy substituiertes  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy;  $C_3$ - $C_6$ -Alkenyloxy,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl oder Tetrahydrofur-2-yl darstellt.

3. Mittel nach Anspruch 1 enthaltend eine Verbindung der Formel I, worin X Wasserstoff oder  $\text{COR}_1$ , wobei  $R_1$  unsubstituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder durch Chlor, Brom oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxy substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl;  $C_3$ - $C_4$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_4$ -Alkynyl, unsubstituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, oder durch Chlor, Brom oder  $C_1$ - $C_3$ -Alkoxy substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy;  $C_3$ - $C_4$ -Alkenyloxy,  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkyl oder Tetrahydrofur-2-yl.

4. Mittel nach Anspruch 1 enthaltend eine Verbindung der Formel I, ausgewählt aus der Gruppe:

3-(2,2-Difluor-benzodioxol-4-yl)-4-cyanopyrrol;

1-Acetyl-3-(2,2-difluor-benzodioxol-4-yl)-4-cyanopyrrol;

1-Methoxyacetyl-3-(2,2-difluor-benzodioxol-4-yl)-4-cyanopyrrol;

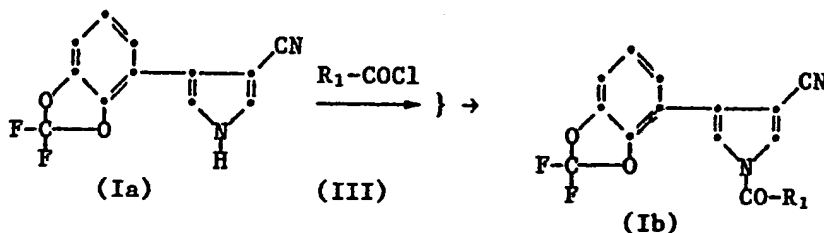
5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

$$\begin{array}{c}
 \text{F} \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{F}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \diagup \\
 \diagdown
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{O} \\
 | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{F}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \diagdown \\
 \diagup
 \end{array}
 \text{CH=CH-CN} \quad (II)$$

$$+ \begin{array}{c}
 \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 - \text{CH}_2 - \text{NC} \text{ (Base)} \\
 - \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2^\ominus \text{Me}^\oplus
 \end{array}
 \longrightarrow$$

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{F}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \diagup \\
 \diagdown
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{O} \\
 | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{F}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \diagdown \\
 \diagup
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{O} \\
 | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{F}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \diagdown \\
 \diagup
 \end{array}
 \text{CH=CH-CN} \quad (Ia)$$

b) anschliessend die Verbindung der Formel Ia in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und gegebenenfalls eines Katalysators in einem organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von  $-25^{\circ}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise von  $-10^{\circ}$  bis  $75^{\circ}\text{C}$ , acyliert wird;



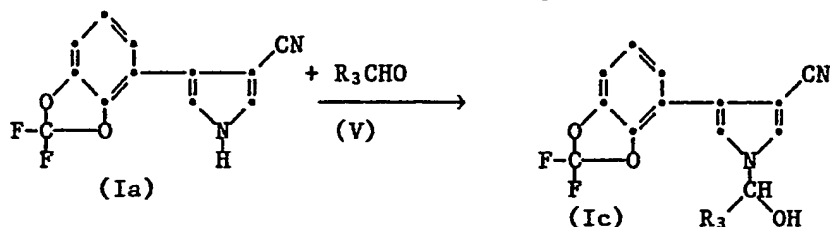
wobei  $R_1$  die unter Formel I in Anspruch angegebenen Bedeutungen hat,  
oder

c) die Verbindung der Formel Ia mit einem reaktionsfähigen Säurederivat einer Sulfensäure der Formel IV



in Gegenwart eines säurebindenden Mittels gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von  $-30^\circ$  bis  $100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $-10^\circ$  bis  $20^\circ\text{C}$ , umgesetzt wird oder

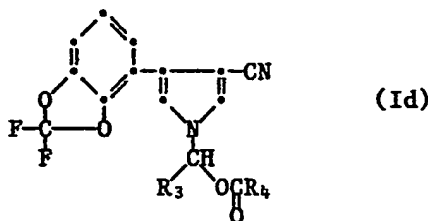
d) die Verbindung der Formel Ia mit einem Aldehyd der Formel V zu einem Hydroxyderivat der Formel Ic bei Temperaturen von  $0^\circ$  bis  $200^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $0^\circ$  bis  $160^\circ\text{C}$ , umgesetzt wird:



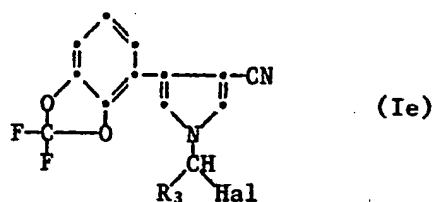
und anschliessend an der Verbindung Ic die OH-Gruppe gegen einen anderen Rest Y ausgetauscht wird, indem eine Verbindung der Formel Ic entweder mit einer Säure der Formel VI



oder mit einem Säurehalogenid oder Säureanhydrid davon zu dem Acyloxyderivat der Formel Id



in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt wird,  
oder zuerst die OH-Gruppe der Verbindung der Formel Ic gegen ein  
Halogenatom ausgetauscht wird, was eine Verbindung der Formel Ie



ergibt, und diese dann weiter durch Reaktion mit einem Salz der  
Formel VII



in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 0° bis 150°C,  
vorzugsweise 20° bis 80°C, in eine Verbindung der Formel Id über-  
geführt wird, wobei die Reste R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> die unter Formel I in  
Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzt, Hal für Halogen,  
vorzugsweise Chlor und Brom, steht und M<sup>⊕</sup> ein Metallkation,  
vorzugsweise Na<sup>⊕</sup>, K<sup>⊕</sup>, Mg<sup>⊕⊕</sup> oder Ca<sup>⊕⊕</sup>, darstellen,  
oder

e) die Verbindung der Formel Ia mit einer Verbindung der Formel VIII



entweder in einem protischen Lösungsmittel bei Temperaturen von 0°  
bis 120°C, vorzugsweise 20°C bis zur Rückflusstemperatur des  
verwendeten Lösungsmittels, in Gegenwart eines basischen oder sauren  
Reaktionskatalysators mit Formaldehyd; oder in einem aprotischen  
Lösungsmittel in Gegenwart eines basischen Reaktionskatalysators  
bei Temperaturen von 0° bis 120°C, vorzugsweise 20° bis 80°C, mit  
1,3,5-Trioxan oder Paraformaldehyd umgesetzt wird, wobei der Rest Z  
die unter Formel I in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzt.

6. Verwendung der Verbindung 2,3-(Difluormethylenedioxy)-zimtsäurenitril zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 5.

7. Mittel gemäss einem der Ansprüche 1-4 zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalls von lebenden Pflanzen durch schädliche Mikroorganismen und/oder zur Konservierung von verderblichem Lagergut pflanzlicher oder tierischer Herkunft.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1-4 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1 bis 99 % eines Wirkstoffs der Formel I, 99,9 bis 1 % eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 % eines Tensides enthält.

9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1 bis 95 % eines Wirkstoffes der Formel I, 99,8 bis 5 % eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0,1 bis 25 % eines Tensides enthält.

10. Verfahren zur Bekämpfung oder Verhütung eines Befalls von Kulturpflanzen durch phytopathogene Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 definierte Verbindung der Formel I auf die Pflanze, Pflanzenteile oder deren Standort appliziert.

11. Verfahren zur Beizung von Saatgut und Pflanzenstecklingen zum Schutz gegen den Befall durch Pilzorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 definierte Verbindung der Formel I auf das Saatgut oder die Pflanzenstecklinge appliziert.

12. Verfahren zur Konservierung bzw. zum Schutz von Vorrats- oder Lagergut pflanzlicher und/oder tierischer Herkunft vor schädlichen Mikroorganismen durch Behandlung des Gutes mit mindestens einer mikrobizid wirksamen Menge einer gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 definierten Verbindung der Formel I.

13. Verwendung von gemäss Anspruch 5 hergestellten Verbindungen der Formel I zur Bekämpfung und/oder zur präventiven Verhütung eines Befalls von Mikroorganismen.

14. Verwendung nach Anspruch 13 von in einem der Ansprüche 2 bis 4 definierten Verbindungen der Formel I.

15. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 12 oder 13 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Mikroorganismen um phytopathogene Pilze handelt.

16. Verwendung gemäss Anspruch 15 gegen Pilze aus den Klassen Ascomycetes, Basidiomycetes oder Fungi imperfecti.


17. Verwendung gemäss Anspruch 16 gegen Botrytis-Pilze.

FO 7.5/HGT/sm\*



# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**


**Anmeldenummer:** 86810273.2


**Int. Cl.<sup>3</sup>:** **C 07 D 405/04**  
**A 01 N 43/36**



**Anmeldetag:** 16.06.86



**Priorität:** 21.06.85 CH 2649/85



**Veröffentlichungstag der Anmeldung:**  
 30.12.86 Patentblatt 86/52


**Veröffentlichungstag des später**  
**veröffentlichten Recherchenberichts:** 26.08.87



**Benannte Vertragsstaaten:**  
 AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

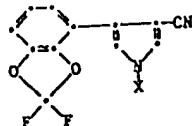

**Anmelder:** CIBA-GEIGY AG  
 Klybeckstrasse 141  
 CH-4002 Basel(CH)


**Erfinder:** Nyfeler, Robert, Dr.  
 Bärenfelsenstrasse 8  
 CH-4057 Basel(CH)


**Erfinder:** Ehrenfreund, Josef, Dr.  
 Amselstrasse 11  
 CH-4123 Allschwil(CH)


**Mikrobizide Mittel.**


**Neue 3-Phenyl-4-cyanopyrrol-Derivate der allgemeinen Formel**



in welcher

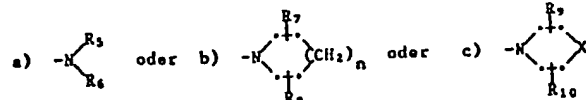
X folgende Bedeutungen hat:

A: Wasserstoff oder CO-R<sub>1</sub>, wobei R<sub>1</sub> unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder Tetrahydrofur-2-yl darstellt;

B: S-R<sub>2</sub>, worin R<sub>2</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Haloalkyl bedeutet;

C: CH(Y)R<sub>3</sub>, wobei R<sub>3</sub> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Haloalkyl und Y für Hydroxy, Halogen oder OC(O)R<sub>4</sub> stehen, worin R<sub>4</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Haloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, 2-Tetrahydrofuryl, 2-Tetrahydropyranyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy carbonyl darstellen;

D: CH<sub>2</sub>-Z, wobei Z für eine der Gruppen



steht, worin R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy carbonyl substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Haloalkyl und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten, mit der Massgabe, dass nur R<sub>5</sub> oder R<sub>6</sub> Wasserstoff sein kann; R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy carbonyl darstellen oder beide zusammen einen ankondensierten aromatischen Ring bilden; R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy carbonyl stehen; und X Sauerstoff, Schwefel,

$\text{>C=O}$  oder

$\text{>N-R}_{11}$ , bedeutet;

worin R<sub>11</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Formyl; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanoyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy carbonyl darstellt; und n für eine der Zahlen 0 oder 1 steht.

Die neuen Wirkstoffe dienen der Bekämpfung schädlicher Mikroorganismen, vor allem phytopathogener Pilze. Sie können zusammen mit geeigneten Formulierungshilfsstoffen als Mittel eingesetzt werden und eignen sich gleichfalls zur Verhütung des Befalls von Kulturpflanzen durch schädliche Mikroorganismen.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0206999

Nummer der Anmeldung

EP 86 81 0273

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y	EP-A-0 133 247 (CIBA-GEIGY AG) * Insgesamt *	1-19	C 07 D 405/04 A 01 N 43/36
D, Y	DE-A-2 927 480 (NIPPON SODA CO. LTD) * Insgesamt *	1-19	
Y	EP-A-0 130 149 (CIBA-GEIGY AG) * Insgesamt *	1-19	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 07 D 405/00 C 07 D 207/00 C 07 D 317/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11-06-1987	Prüfer MAISONNEUVE J.A.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			